

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

**Charles University in Prague, Faculty of Science
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Doktorský studijní program: Makromolekulární chemie
Ph.D. study program: Macromolecular Chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



Příprava a vlastnosti nových polymerů substituovaných acetylenů
Synthesis and characterization of new polymers of substituted acetylenes

Radoslava Sivkova

Školitel/Supervisor: prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.
Školitelé-konzultanti/Supervisors-consultants: RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.
doc. RNDr. Jan Sedláček, Dr.

Praha, 2016

Abstract

New procedures for preparation of polyacetylenes with highly luminescent naphthalimide groups that might be potentially utilized in optoelectronics and sensors are developed within the framework of present doctoral thesis. The procedures provide luminescent a) linear polyacetylenes that can be processed from solutions, and b) mesoporous network polyacetylenes with high pore volume.

Two paths to soluble polyacetylenes are used: (i) copolymerization of ethynyl-functionalized naphthalimide (monomer **PN**) and a monoethynyl aromate catalyzed with [Rh(nbd)acac], and (ii) modification of poly(disubstituted acetylene)s carrying ω -chloroalkyl pendants involving the exchange of chlorine atoms for azido groups and subsequent “click”-reaction of Huisgen type of azido groups with ethynyl groups of **PN**.

The **PN** does not homopolymerize but copolymerizes with ethynylaromates. The highest possible molar fraction of the **PN** units in copolymers is of 0.5, which suggests the absence of **PN** dyads or longer sequences in copolymers and the alternating arrangement of **PN** units in the copolymers of the composition of 0.5. Surprisingly, ethynylarenes that give insoluble homopolymers gave soluble copolymers with **PN**.

The modification procedure requires knowledge on the effect of the monomer structure symmetry and substituent bulkiness on its polymerizability and solubility of resulting polymer. This study made with new diarylacetylenes revealed negative effect of the structure symmetry on the solubility of linear polydiarylacetylenes that can even cancel solubilizing effect of the attached alkyl groups. Therefore, the soluble luminescent polymers have been exclusively prepared by modifications of polymers of asymmetric monomers carrying 4-chlorobutyl pendants. These precursor polymers were also modified by the reaction with *N*-methylimidazole giving novel conjugated polyelectrolytes that are soluble in green solvents, including aqueous methanol (50 % by vol.), but not in pure water. Although the modification procedure is more work-demanding, the resulting polymers have the advantage of higher stability in air compared to the copolymers of monosubstituted acetylenes.

The luminescent mesoporous networks prepared by copolymerization of **PN** and 4,4'-diethynylbiphenyl with [Rh(nbd)acac] catalyst shows a very high specific surface of ca 1 000 m²/g (BET).

All prepared copolymers show luminescence emission originating from **NP** type units which proves the excitation energy transfer from their main chains onto pendent naphthalimide moieties. Extremely high Stokes shift (up to 13 700 cm⁻¹) is observed if the luminescence is excited with the light beam absorbed by polymer main chains.

Keywords: conjugated polymer; coordination polymerization; modified polymer; luminescence; naphthalimide; network polymer; polyacetylenes; polyelectrolytes.

Abstrakt

V rámci předkládané disertační práce byly vyvinuty nové postupy přípravy polyacetylenů s luminescenčně účinnými naftalimidovými skupinami, které mohou najít potenciální využití v optoelektronice a senzorech. Tyto postupy poskytují luminescenční: a) lineární polyacetyleny zpracovatelné z roztoků; b) mesoporézní polyacetylenové sítě s velkým objemem pórů.

Rozpustné luminescentní polyacetyleny byly připraveny dvěma syntetickými cestami: (i) kopolymerizacemi ethynyl derivátů naftalimidu (**PN**) s ethynylaromáty indukovanými katalyzátorem $[Rh(nbd)acac]$ a (ii) modifikacemi poly(disubstituovaných acetylen)ů obsahujících ω -chloralkylové skupiny, spočívajícími v nukleofilní substituci chloru za azidové skupiny a následné "click" reakci Huisgenova typu (azido skupin s ethynylovými skupinami **PN**).

PN sice netvoří homopolymery, avšak je možné tento monomer kopolymerizovat s ethynylaromáty, přičemž nejvyšší dosažená molární frakce **PN** jednotek v kopolymeru je 0.5. Toto pozorování indikuje absenci diád a delších sekvencí **PN** jednotek v řetězcích kopolymerů. Implikuje tedy alternační strukturu řetězců s ekvimolárním obsahem jednotek. Zajímavé je, že ethynylareny poskytující nerozpustné homopolymery vytvářejí s **PN** rozpustné kopolymery.

Studie provedená na sérii nových diarylacetylenů ukázala negativní efekt strukturní symetrie monomeru na rozpustnost lineárních poly(diaryl acetylen)ů, který zastiňuje pozitivní vliv alkylových skupin vázaných v bočních skupinách. Rozpustné luminescenčně aktivní polymery byly proto připraveny z asymetrických monomerů, v našem případě s 4-chlorbutylovými vedlejšími skupinami. Tyto chlor-substituované polymery byly také modifikovány reakcí s *N*-methylimidazolem a takto získány nové konjugované polyelektrolyty byly rozpustné v polárních rozpouštědlech, včetně 50 %-ního vodného methanolu, avšak ne v samotné vodě. Zvolená metoda modifikace je sice pracnější než přímá kopolymerizace, ale oproti kopolymerům poly(monosubstituovaných acetylen)ů jsou takto získané polymery značně odolnější vůči oxidaci vzdušným kyslíkem.

Součástí předkládané práce je též příprava luminescenčně aktivních mesoporézních sítí, které byly připraveny přímou kopolymerizací monomeru **PN** s 4,4'-diethynylbifenylem. Reakce byla katalyzována $[Rh(nbd)acac]$ komplexem. Získané polymerní sítě vykazují velmi vysoký specifický povrch až $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ (stanovený z izoterm metodou BET).

Všechny připravené kopolymery vykazují luminescenci emitovanou z jednotek **NP**, což svědčí o účinném přenosu excitační energie z konjugovaných polymerních řetězců na naftalimidové skupiny bočních substituentů. Při excitaci luminescence zářením absorbovaným hlavními polymerními řetězci dosahuje Stokesův posun extrémně vysoké hodnoty až cca $13\,700\text{ cm}^{-1}$.

Klíčová slova: konjugované polymery; koordinační polymerizace; luminescence; modifikace polymerů; naftalimidy; polyacetyleny; polyelektrolyty; polymerní sítě.

Contents

1. Summary in English	5
1.1. Introduction	5
1.2. Aims of the thesis	5
1.3. Results and discussion	6
1.4. Conclusions	11
2. Summary in Czech	13
3. References	21
4. List of publications	22
5. Curriculum vitae	23

Introduction

Development of new organic materials for optoelectronics and sensors is a subject of the modern materials research. Conjugated polymers occupy an important place in this research, since their functional properties can be tuned through the composition and structure regularity of their main chains and substituents affecting their electrical, optical and other properties towards a desired function.

Many poly(substituted acetylene)s exhibit significant fluorescence, the character of which can be potentially modified by the introduction of appropriate fluorophores onto their chains.^[1,2] This could be achieved by direct (co)polymerization of monomers carrying the corresponding fluorophore. However, this approach has a very limited applicability for poly(disubstituted acetylene)s, because they are typically prepared by coordination polymerization catalyzed by high-valent W, Ta and Nb complexes, which are mostly incompatible with polar groups present in fluorophores.^[3-5] Therefore, the strategy based on the modification of poly(disubstituted acetylene)s which contain reactive groups tolerated by the above catalysts, such as halogenalkyl groups, seems to be favorable.

Another important point for a practical usage of conjugated polymers is their solubility. If a conjugated polymer is insoluble, it should be capable of using as it is prepared, otherwise it cannot be used at all. Therefore, the research in this field has to be oriented at preparation of soluble conjugated polymers that can be processed from solutions or solid polymers that can be potentially used in the as-prepared form.

Regarding the above requirements, the aims of the presented doctoral thesis had been established as stated in the following paragraph.

Aims of the Thesis

The target of my dissertation project has been the development of the synthetic paths to new luminescent materials based on conjugated polymers that might be potentially utilized in optoelectronics and field of sensors. The highly luminescent naphthalimide group has been chosen as the main luminophore and conjugated polymers of substituted acetylenes as the group carriers. The partial goals were set as follows:

(i) Development of the catalytic processes that are tolerant to naphthalimide groups and give soluble linear polyacetylenes comprising naphthalimide side groups.

(ii) Development of the synthetic paths based on consecutive modifications of polyacetylenes prepared with catalysts that are not tolerant to naphthalimide

groups, which finally provide soluble luminescent polymers that can be processed from solutions.

(iii) Determining of the effects of the structure symmetry and substituent bulkiness of disubstituted acetylenes on their polymerizability and solubility of resulting polymers, as the key point for preparing polymers for the modifications set out in paragraph (ii). (Modifications of poly(monosubstituted acetylene)s are not too promising owing to increased reactivity of their main-chain double bonds and sensitivity to air).

(iv) Synthesis of mesoporous network polyacetylenes with naphthalimide side groups and sufficiently high pore volume, which might be potentially used in gas or vapor sensors.

Results and Discussion

The monomers used within this thesis and their codes are shown below; the newly prepared ones are labeled by blue color.

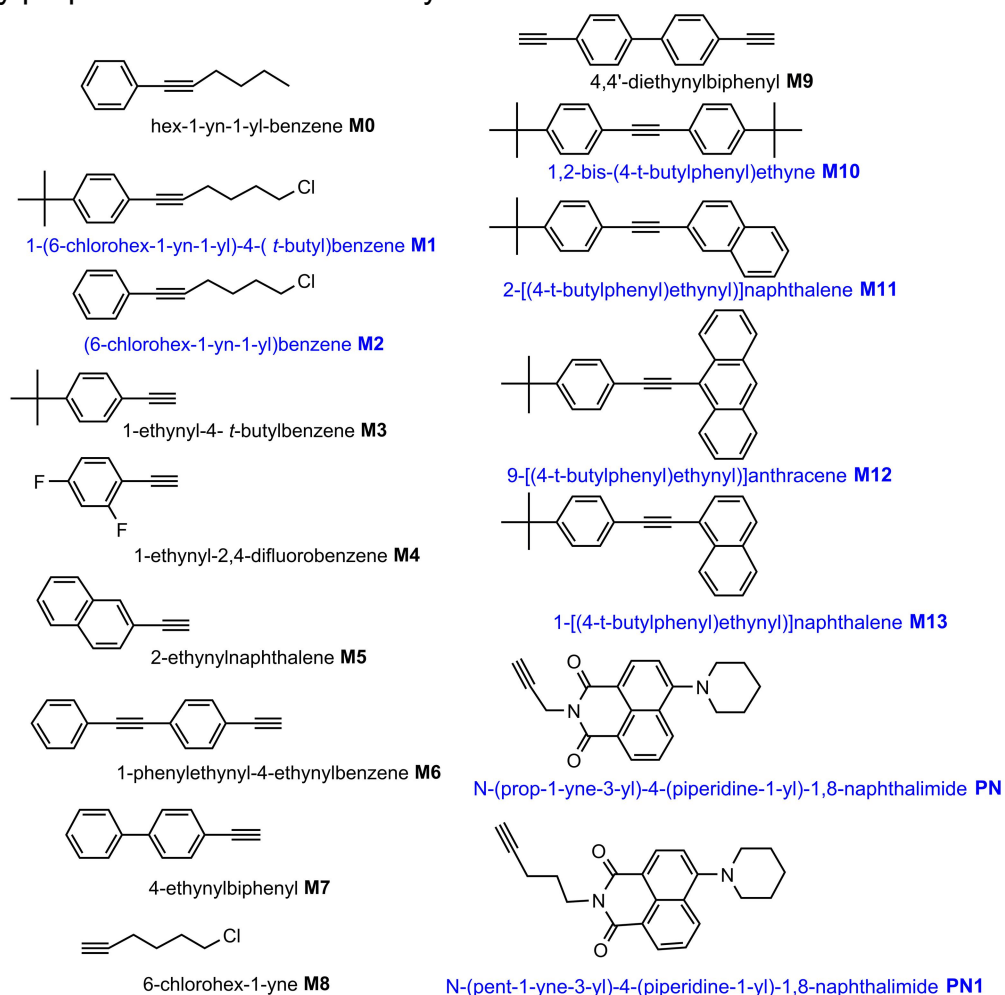
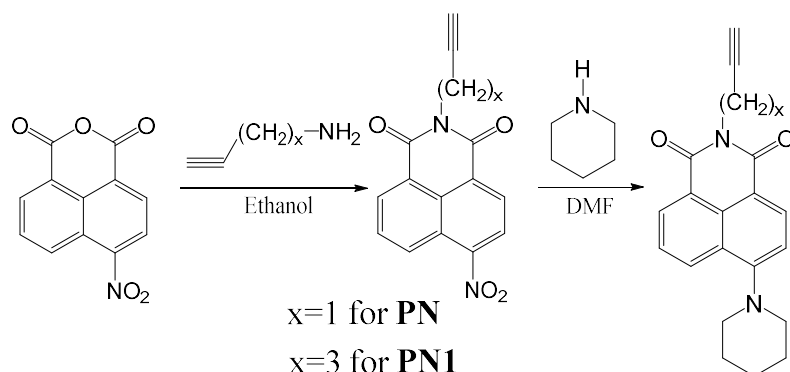


Chart 1. Monomers used within these thesis

New disubstituted acetylenes **M1**, **M2** and **M10** to **M13** were prepared from the corresponding commercially available reactants using the Sonogashira

coupling. Compounds **PN** and **PN1** were prepared according the following reaction scheme:



Scheme 1. Synthesis of chromophores **PN** and **PN1**

Table 1. Spectral characteristics of monomers (**M10-M13** in THF, **PN** and **PN1** in CHCl_3); λ_A absorption maximum; λ_{cut} cut off wavelength, ϵ_λ molar absorption coefficient; E_g band gap energy; λ_F emission maximum; φ_F quantum yield of fluorescence (excitation at 270 nm for **M10-M13** and 420 nm for **PN** and **PN1**); values calculated by the TD-DFT method are labelled by the subscript calc.

Monomer	λ_A [nm]	$\lambda_{A,\text{calc}}$ [nm]	$\epsilon_\lambda \times 10^{-3}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]	λ_{cut} [nm]	E_g [eV]	λ_F [nm]	$\lambda_{F,\text{calc}}$ [nm]	φ_F
M10	288	307	3.46	315	3.94	---	---	---
M11	306	332	1.86	333	3.72	342	359	0.81
	276	281	2.98					
M12	399	441	2.51	435	2.85	430	477	0.95
	301	309	3.53					
	262	257	9.98					
M13	319	348	2.05	350	3.54	361	380	0.18
	270	270	1.52					
PN	417		16.39	479	2.59	508		0.72
PN1	415		8.43	475	2.61	506		0.4

The spectroscopic properties of the above monomers were determined (**Table 1**) and together with monomers **M0** and **M1** they were polymerized in order to examine the effect of the monomer structure symmetry and bulkiness of substituents attached to the triple bond on their polymerizability and solubility of the resulting polymer. Asymmetric monomers gave soluble polymers while symmetric monomer **M10**- insoluble polymer, same as provide another symmetric monomer: diphenylacetylene. From the tested disubstituted acetylenes, monomers **M0** and **M1** were finally selected for preparation of primary polymers for modification approach to the luminescent polymers. Monomers **PN** and **PN1** have been used in experiments aimed at the direct preparation of luminescent polymers comprising naphthalimide luminophores.

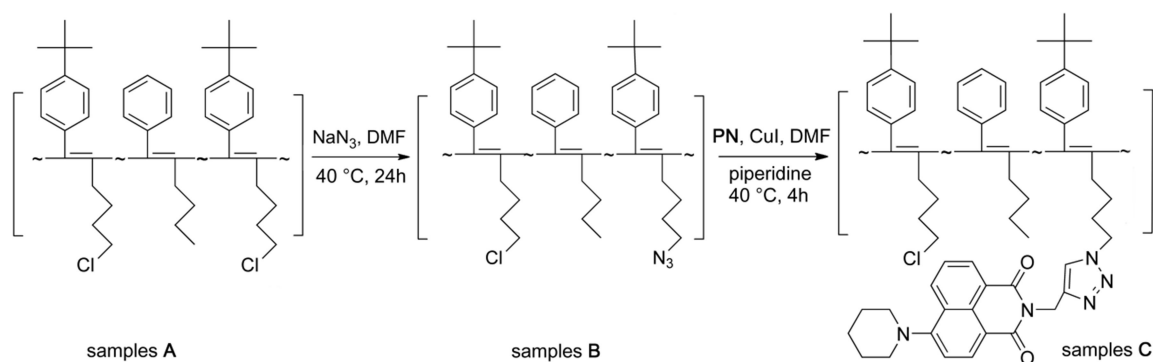
All attempts to homopolymerize the **PN** monomers to polymers highly loaded with naphthalimide groups have failed. Therefore, the research effort was turned to copolymerizations with ethynylarenes induced with $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ catalyst. They provided good yields of copolymers with the content of **NP** units

close to the feed ratio (see Table 2), which indicates a good polymerization ability of **PN**, which, in homopolymerization, is probably blocked by steric effects. Worth noting is the interesting fact that some tested monoethynyl monomers (**M5**, **M6**, **M7**) gave insoluble homopolymers but soluble copolymers with **PN**. This observation also points to the positive effect of the structure irregularity on the solubility of polymers with bulky pendent groups.

Table 2. Copolymerization of **PN** (**PN1**) and ethynylarenes induced with [Rh(nbd)acac]; f_A is feed molar fraction of **PN**, F_A fraction of **PN** units in polymer; Y isolated polymer yield, M_w and M_n mass-average and number-average molar masses (kg/mol); t the reaction time, λ_F emission maxima, τ fluorescence lifetime, basic properties of free fluorophore are marked by grey.

No	Polymer code	f_A	t h	Y %	F_A	M_w	M_n	λ_F (nm)	τ (ns)
1	P(PN)	1	24	~0	--	--	PN	508	9.2 (100%)
2	P(PN1)	1	24	~0	--	--	--		
3	P(M3)	0	3	93	0	130	46		
4	P(PN1/M3)	0.2	24	63	0.06	76	33		
5	P(PN/M3)	0.2	24	87	0.14	107	55	509	8.7 (78%)
6	P(M4)	0	3	~100	0	910	340		
7	P(PN/M4a)	0.2	24	91	0.20	210	110	507	9.0 (87%)
8	P(PN/M4b)	0.4	24	70	0.35	53	20		
9	P(PN/M4c)	0.6	24	48	0.51	13	6		
10	P(M5)	0	24	91	0	Insol	Insol		
11	P(M6)	0	24	90	0	Insol	Insol		
12	P(M7)	0	24	72	0	Insol	Insol		
13	P(PN/M5)	0.2	24	83	0.17	86	40	508	8.7 (77%)
14	P(PN/M6)	0.2	24	74	0.18	130	36	510	8.7 (69%)
15	P(PN/M7)	0.2	24	75	0.20	170	65	507	8.7 (74%)
16	P(M6/M8a)	0.2	24	59	0.15	Insol	Insol		
17	P(M6/M8b)	0.8	24	68	0.36	43	22		

The modification strategy is described in Scheme 2 and the characteristics of primary and final modified polymers are summarized in Table 3. Monomer **M1** with *tert*-butyl groups has been chosen because these groups make easy determining the copolymer composition from its NMR spectrum and chlorobutyl groups serves as the modification centers. Copolymerizations of **M1** and **M0** induced with $WOCl_4/Ph_4Sn$ catalyst gave reasonable isolated yields of desired primary copolymers. As can be seen from Table 3, **M0** is more reactive than **M1**.



Scheme 2. Modification path to polyacetylenes with naphthalimide chromophores.

and so the fraction of **M1** units in the resulting copolymer is always lower than its fraction in the feed monomer mixture. This difference in reactivity is a bit higher than it can be expected regarding the structural similarity of the used monomers, but it can be explained as the result of interactions of chlorobutyl side groups with catalytic centers.

Table 3. Copolymerizations of **M0** and **M1** with $\text{WOCl}_4/\text{Ph}_4\text{Sn}$; f_{M1} is feed fraction of **M1**, F_{M1} the fraction of **M1** units in polymer, M_w mass-average molar mass, D dispersity; Y isolated yield of **Ai**; λ_F the fluorescence emission wavelength, ϕ_F fluorescence efficiency and τ mean lifetime of the main fluorescence component of the final modified polymers (and free chromophore **PN**).

Initial polymer	f_{M1}	F_{M1} elem. anal.	$F_{\text{M1}}^1\text{H NMR}$	Y , %	M_w kg/mol	D	Modified polymer	λ_F (nm)	ϕ_F	τ (ns)
A0	0	0	0	89	300	2.8	PN	508	0.72	9.2 _{100%}
A1	0.25	0.22	0.18	91	350	3.2	C1	507	0.45	8.6 _{55%}
A2	0.5	0.27	0.24	70	120	2.8	C2	509	0.50	8.6 _{68%}
A3	0.75	0.48	0.50	74	110	2.5	C3	511	0.59	8.6 _{71%}
A4	1	1	1	46	75	2.8	C4	513	0.62	8.9 _{83%}

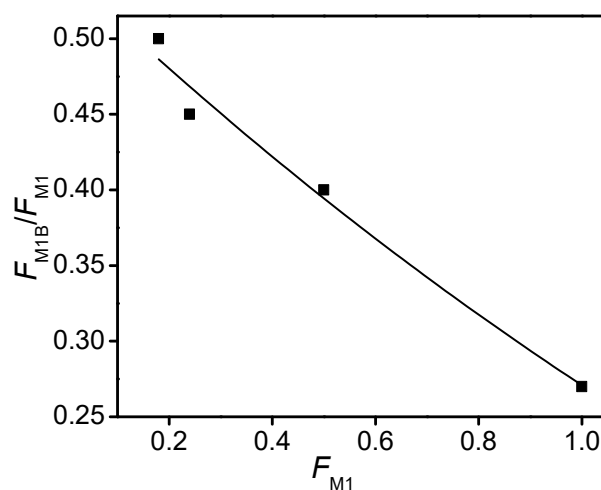


Figure 1. Efficiency of conversion of a polymer of type **A** to the corresponding polymer of type **B** as a function of the molar fraction of **M1** units in the starting polymer of type **A**, F_{M1} ; F_{M1B} is molar fraction of **M1B** units in the modified polymer of type **B**.

The first part of the modification outlined in Scheme 2 was found to proceed incompletely: the dependence in **Figure 1** demonstrates a monotonous decrease in the degree of substitution of the chloro for azido groups with increasing molar fraction of $-\text{CH}_2\text{Cl}$ groups, F_{M1} , in the initial polymer (**A1** to **A4**). This indicates that the already present N_3 groups prevent the exchange of Cl for N_3 group in their neighborhoods. Incompleteness of the chloro-for-azido groups exchange has been reported by some other authors.^[6,7]

The second stage of the modification was found to proceed completely, which can be documented by practically total disappearance of the $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ IR band at 2096 cm^{-1} (Figure 2, left) and appearance of the luminescence with parameters that are typical of naphthalimide fluorophores (Figure 2, right) upon this reaction. Thus the modification strategy has been successful, however, not totally due to incomplete conversion in the first modification step.

Homopolymers of monomers **M1** and **M2** have been in addition modified by the reaction of their chlorobutyl side groups with *N*-methylimidazole, which gave new conjugated polyelectrolytes that are soluble in polar, so called “green” solvents but not in water; however, they are soluble in aqueous methanol (above 50 % by volume).

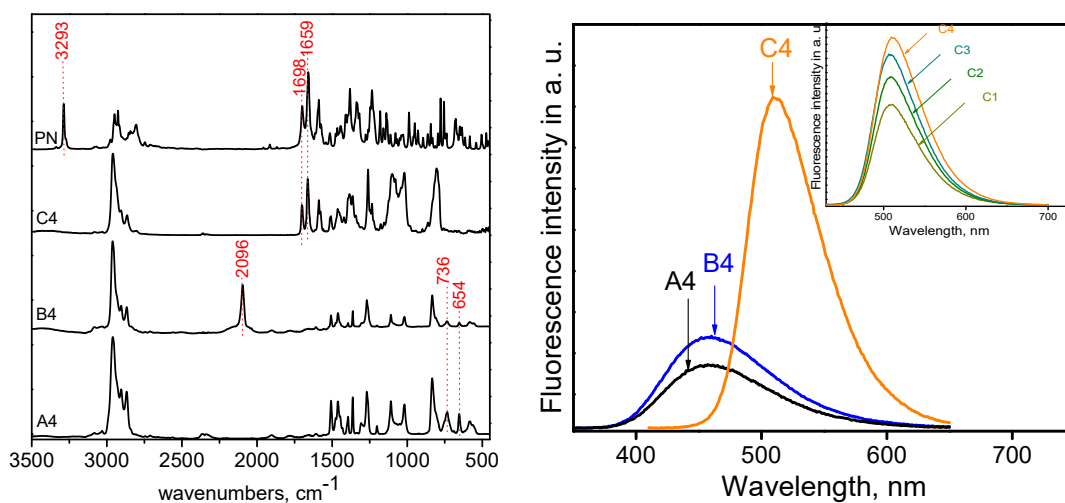


Figure 2. IR spectra (left) and fluorescence emission spectra (right) of polymers **A4**, **B4**, **C4** and free monomer **PN**; inset shows the fluorescence spectra of **C1** to **C4** in CHCl_3 solution.

The experimental data concerning the luminescence of prepared copolymers of monosubstituted (Table 2) and disubstituted (Table 3) acetylenes quite clearly show that the main luminescence component of the both types of copolymers exhibits characteristics that are close to those of free **PN**. This proves that an efficient transfer of the excitation energy from the excited conjugated chains onto naphthalimide chromophores located in pendants takes place in both types of the **PN**-functionalized polyacetylenes.

Luminescent network polyacetylenes were prepared by copolymerizations of **PN** with 4,4'-diethynylbiphenyl (**M9**) catalysed with $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$. This reaction

actually is an extension of copolymerizations of **PN** with monoethynyl aromates (see Table 1) to a diethynyl aromate. Network copolymers have been obtained in high isolated yields and their properties have been found to depend strongly on the used feed fraction of **PN** in the monomer mixture: for $f_{\text{PN}} = 0.1$, a micro/mesoporous network with specific pore area of $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ca the same as **P(M9)**, and mesopore volume of $1.84 \text{ cm}^3/\text{g}$, higher than **P(M9)** ($1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$) was obtained. In contrast, for $f_{\text{PN}} = 0.5$, practically nonporous network is obtained. The BET adsorption/desorption isotherms for network polymers **P(M9)** and **P(PN/M9)** ($f_{\text{PN}} = 0.1$) are shown in Figure 3 and luminescence emission spectra of these polymers are compared in Figure 4.

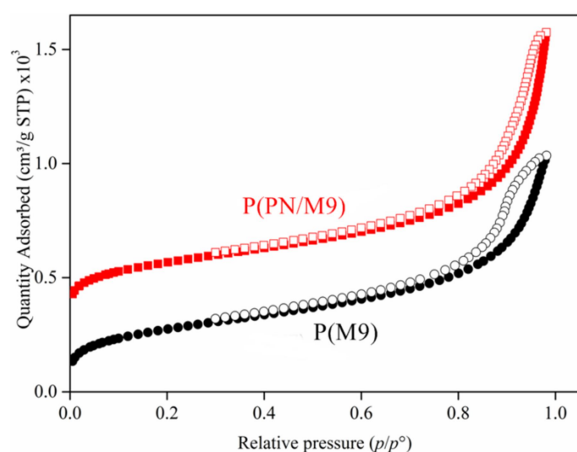


Figure 3. N_2 adsorption/desorption isotherms for copolymer **P(PN/M9)** and homopolymer **P(M9)** at 77 K. Curves for **P(PN/M9)** are vertically shifted by $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ for better clarity; solid points denote adsorption, empty points desorption.

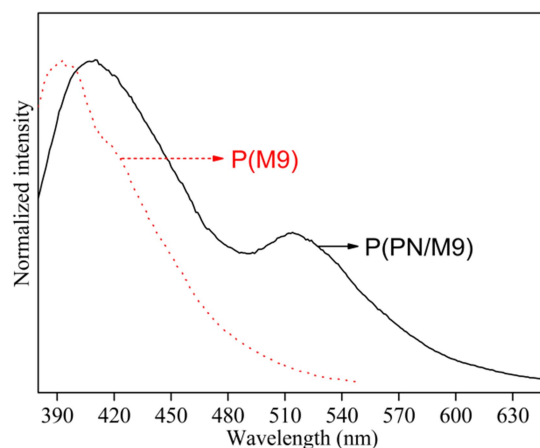


Figure 3. Luminescence spectra of **P(M9)** and **P(PN/M9)**, excitation wavelength 340 nm.

Conclusions

The synthesis procedures developed allow preparation of various types of conjugated polymers of mono- and disubstituted acetylenes with luminescence enhanced by incorporated highly luminescent naphthalimide groups. These procedures can be potentially applied for introducing another luminescent groups functionalized by ethynyl group.

The polymer-modification strategy represents a feasible path for incorporation of naphthalimide groups that are incompatible with polymerization catalysts onto chains of polymers of disubstituted acetylenes. A new monomer was synthesized providing 4-chlorobutyl groups that can be modified by a nucleophilic substitution. Two step modifications of copolymers of this monomer and (hex-1-yn-1-yl)benzene consisting in the exchange of chlorine atoms of

pendent groups with azido groups and subsequent Huisgen “click” reaction of azido groups with ethynyl groups of the naphthalimide monomer **PN** has been performed as a good method for preparing polymers of disubstituted acetylenes with significantly enhanced fluorescence efficiency. The UV/vis and stationary as well as time resolved luminescence spectra of the **PN** modified polymers have shown that the luminescence properties of the **PN** chromophores are preserved upon binding **PN** to polymer chains.

Subsequently, experiments with the direct polymerization of monomers **PN** and **PN1** and their copolymerization with other monomers carrying the terminal ethynyl groups were done. Copolymerizations with monoethynyl monomers with [Rh(nbd)acac] catalyst carried out at various comonomer mole ratios were found to provide well soluble, mostly high-molar-mass polyacetylenes comprising up to one half of the naphthalimide monomeric units despite the fact that naphthalimide monomers alone do not polymerize. The optical spectral properties of naphthalimide groups remained preserved in these new polymers, same as in the case of naphthalimide-functionalized copolymers of disubstituted acetylenes. Luminescence spectra of these new polymers induced with excitation at 420 nm (absorption band of the **PN** chromophore) are practically the same as the spectra excited at 300 nm (band of aromatic side groups, typically biphenyl groups), which proves efficient energy transfer from the aromatic onto naphthalimide pendant groups. Taking into account that the copolymer emission bands are centered at 510 nm, a very high Stokes shifts up to ca $13\,700\text{ cm}^{-1}$ are achieved for these copolymers.

The **PN** monomer has also been copolymerized with 4,4'-diethynylbiphenyl using the same rhodium-based catalyst and average functionality of monomers in the mixture above 1.5. This copolymerization gave an insoluble micro/mesoporous network polymer of a very high BET specific surface of ca $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$, which contains inbuilt **PN** monomeric units and thus exhibits luminescence band centered at 510 nm that is characteristic of the naphthalimide chromophore. The network can be applied in the construction of a fluorescence sensor based on the micro/mesoporous sorbents.

Úvod

Vývoj nových organických materiálů, které mohou najít využití v optoelektronice, případně jako sensory, je aktuální tematikou moderního materiálového výzkumu. Konjugované polymery zaujímají v této oblasti výzkumu velmi důležité místo, protože jejich optické, elektrické a další funkční vlastnosti lze ladit prostřednictvím složení a regularity jejich řetězců a volbou bočních skupin připojených k těmto řetězcům.

Mnohé polymery odvozené od substituovaných acetylenů vykazují luminiscenci, jejíž charakter lze potenciálně modifikovat zavedením odpovídajících fluoroforů do jejich řetězců.^[1,2] Toho lze nejnepříjemněji dosáhnout přímou polymerizací či kopolymerizací monomerů obsahujících daný fluorofor. Nicméně, tento přístup má v případě disubstituovaných acetylenů dosti omezenou aplikovatelnost, protože tyto monomery jsou připravovány koordinačními polymerizacemi katalyzovanými komplexy W, Ta a Nb, které jsou většinou nekompatibilní s polárními skupinami obsaženými ve fluoroforech.^[3-5] Proto jako perspektivnější strategie modifikace poly(disubstituovaných acetylenů) se jeví přístup založený na post-polymerizačních modifikacích zmíněných polymerů, které obsahují vhodné reaktivní skupiny, např. halogenalkylové skupiny.

Další důležitou vlastností podmiňující praktické využití konjugovaných polymerů je jejich rozpustnost. Je-li daný polymer nerozpustný, musí být prakticky použitelný v té formě, v jaké byl připraven, nebo není využitelný vůbec. Proto výzkum v této oblasti je orientován jednak na vývoj rozpustných polymerů, které lze zpracovávat roztokovými metodami a vývoj přímo využitelných porézních polymerních sítí. Cíle mé doktorské práce vycházející z výše uvedených skutečností jsou uvedeny v následujícím odstavci.

Cíle doktorské práce

Cílem mého doktorského projektu byl vývoj syntézních postupů pro přípravu nových luminiscenčních materiálů na bázi konjugovaných polymerů, které mohou potenciálně najít aplikace v oblastech optoelektroniky a sensorů. Jako fluorofor byl zvolen naftalamid a jako konjugované polymery byly zvoleny poly(substituované acetyleny). Dílčí cíle předkládané disertační práce byly následující:

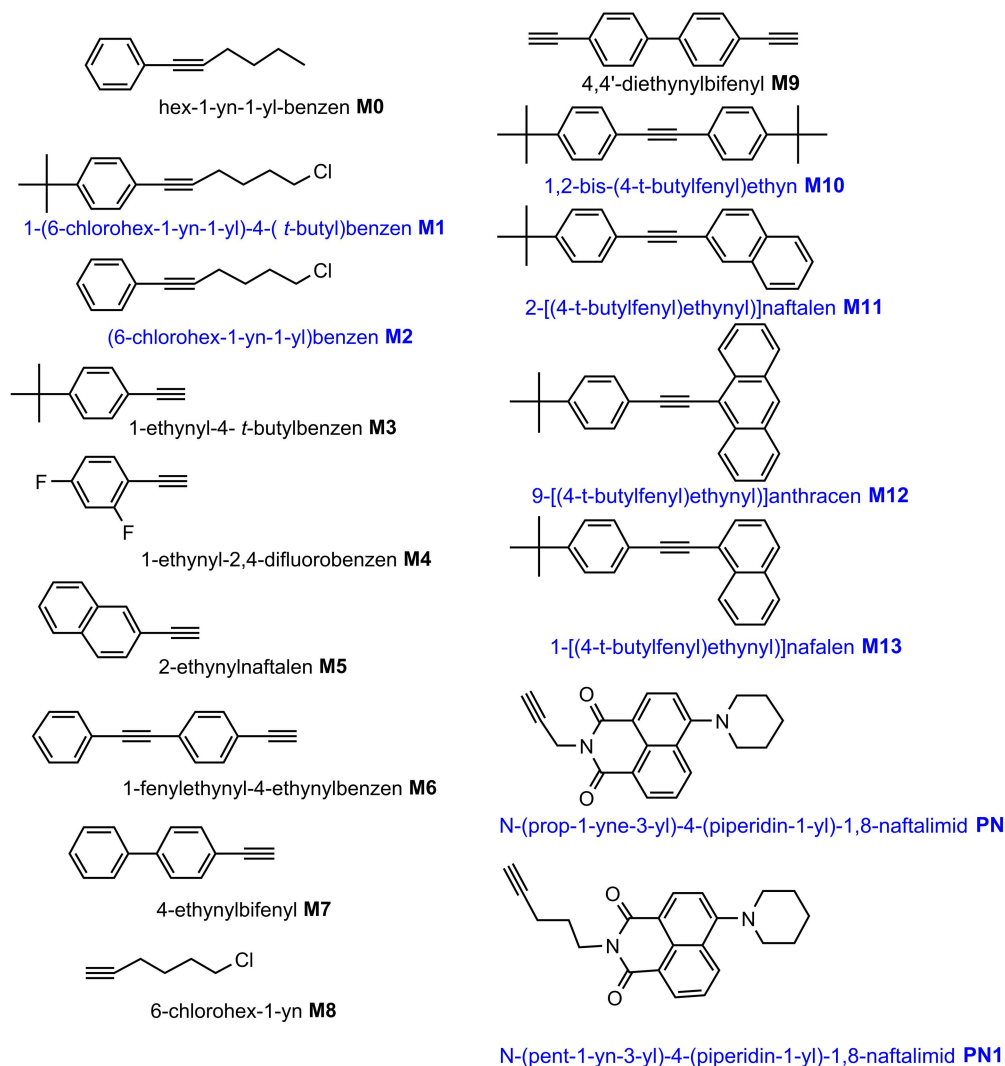
- (i) Vývoj katalytických procesů, kterým nevadí naftalamidová skupina a poskytují rozpustné lineární polyacetyleny obsahující tento fluorofor.
- (ii) Vývoj syntézních postupů založených na post-polymerizačních modifikacích polyacetylenů připravených tradičními katalyzátory nekompatibilními s naftalimidovou skupinou, které poskytnou lineární luminiscenčně aktivní polymery zpracovatelné z jejich roztoků.

(iii) Zjištění vlivu symetrie molekul a objemnosti substituentů disubstituovaných acetylenů na jejich polymerizovatelnost a na rozpustnost odpovídajících polymerů. Jedná se o zásadní podmínku přípravy rozpustných luminiscenčních polyacetylenů modifikačními přístupy, protože modifikace polymer odvozených od monosubstituovaných acetylenů jsou málo perspektivní kvůli dost vysoké reaktivitě jejich dvojných vazeb.

(iv) Příprava mezoporézních polyacetylenových sítí se zabudovanou naftalimidovou skupinou a velkým vnitřním povrchem, které by mohly být využity v oblasti fluorescenčních senzorů par a plynů.

Výsledky

Látky připravené během řešení mé doktorské práce jsou ukázány v **Grafu 1.** Modře jsou označeny nové látky, prvně připravené a charakterizované v rámci této disertace.



Graf 1. Monomery připravené v rámci předkládané práce

Tabulka 1. Spektrální charakterizace monomerů (**M10 - M13** v roztoku THF, **PN** a **PN1** v CHCl_3); λ_A absorpční maximum, λ_{cut} absorpční hrana, ϵ_λ molární absorpční koeficient; E_g šíře zakázaného pásu; λ_F maximum emise; ϕ_F výtěžek fluorescence (excitace na 270 nm pro **M10-M13** a 420 nm pro **PN** a **PN1**); hodnoty spočítané metodou TD-DFT jsou označeny jako dolní index „cal“.

Monomer	λ_A [nm]	$\lambda_{A,\text{calc}}$ [nm]	$\epsilon_\lambda \times 10^{-3}$ [m ² .mol ⁻¹] 1]	λ_{cut} [nm]	E_g [eV]	λ_F [nm]	$\lambda_{F,\text{calc}}$ [nm]	ϕ_F
M10	288	307	3.46	315	3.94	---	---	---
M11	306	332	1.86	333	3.72	342	359	0.81
	276	281	2.98					
M12	399	441	2.51	435	2.85	430	477	0.95
	301	309	3.53					
	262	257	9.98					
M13	319	348	2.05	350	3.54	361	380	0.18
	270	270	1.52					
PN	417		16.39	479	2.59	508		0.72
PN1	415		8.43	475	2.61	506		0.4

Disubstituované acetyleny **M10** až **M13** byly připraveny Sonogashirovou reakcí z odpovídajících komerčně dostupných prekurzorů. Syntézy látek **PN** a **PN1** popisuje **Schéma 1**.

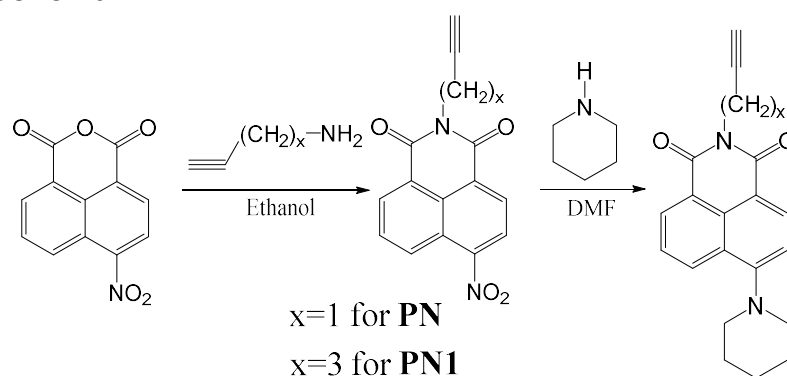


Schéma 1. Příprava monomeru **PN** a **PN1**

Monomery **M10** až **M13** byly spektroskopicky charakterizovány (viz **Tabulka 1**) a spolu s monomery **M0** a **M1** polymerizovány s cílem zjistit vlivy strukturní symetrie molekul monomerů a objemnosti jejich substituentů na polymerizovatelnost disubstituovaných acetylenů a rozpustnost výsledných polymerů. Asymetrické monomery poskytly rozpustné polymery na rozdíl od symetrického monomeru **M10**, který poskytl nerozpustný polymer, stejně jako jeho jednodušší analog difenylacetylen. Proto ze studované skupiny disubstituovaných acetylenů byly nakonec vybrány monomery **M0** a **M1**, ze kterých byly připraveny polymery pro následné post-polymerizační modifikace zaměřené na zavedení naftalimidové skupiny.

Pokusy o koordinační homopolymerizace monomerů **PN** a **PN1**, které by přímo poskytly homopolymery bohaté na naftalimidové fluorofory, nebyly

úspěšné. Bylo ale zjištěno, že tyto nehomopolymerizující naftalimidové acetylenické monomery celkem snadno vytvářejí kopolymery s monoethynyl aromáty při použití katalyzátoru [Rh(nbd)acac], jehož aktivitu nenarušují naftalimidové skupiny. Takto pak byly úspěšně připraveny různé kopolymery s obsahem **NP** jednotek blízkým složení vychozí komonomerní směsi (výsledky polymerizací a charakteristiky polymerů jsou shrnuty v **Tabulce 2**). Získané výsledky ukazují, že neschopnost **PN** monomerů homopolymerizovat je zřejmě způsobena sterickými vlivy naftalimidového substituentu. Zde je zajímavé zmínit fakt, že některé vybrané ethynylareny (**M5**, **M6**, **M7**), které tvoří nerozpustné homopolymery, vyvážejí s **PN** monomery rozpustné kopolymery. Tato pozorování potvrzují pozitivní vliv strukturní nepravidelnosti polymerních řetězců na rozpustnost daného polymeru.

Tabulka 2. Kopolymerizace **PN** (**PN1**) a ethynylarenů indukovaná katalyzátorem [Rh(nbd)acac]; f_A je molární podíl **PN** v násadě, F_A je molární podíl **PN** v získaném polymeru; Y izolovaný výtěžek polymeru, M_w a M_n hmotnostní a číselný střed molekulových hmotností (kg/mol); t reakční čas. λ_F (nm) poloha emisního maxima, τ doba života hlavní složky fluorescence (v závorce je uveden podíl), šedě jsou podbarveny základní vlastnosti fluoroforu.

No	Polymer code	f_A	t h	Y %	F_A	M_w	M_n	λ_F (nm)	τ (ns)
1	P(PN)	1	24	~ 0	--	--	PN	508	9.2 (100%)
2	P(PN1)	1	24	~ 0	--	--	--		
3	P(M3)	0	3	93	0	130	46		
4	P(PN1/M3)	0.2	24	63	0.06	76	33		
5	P(PN/M3)	0.2	24	87	0.14	107	55	509	8.7 (78%)
6	P(M4)	0	3	~100	0	910	340		
7	P(PN/M4a)	0.2	24	91	0.20	210	110	507	9.0 (87%)
8	P(PN/M4b)	0.4	24	70	0.35	53	20		
9	P(PN/M4c)	0.6	24	48	0.51	13	6		
10	P(M5)	0	24	91	0	Insol	Insol		
11	P(M6)	0	24	90	0	Insol	Insol		
12	P(M7)	0	24	72	0	Insol	Insol		
13	P(PN/M5)	0.2	24	83	0.17	86	40	508	8.7 (77%)
14	P(PN/M6)	0.2	24	74	0.18	130	36	510	8.7 (69%)
15	P(PN/M7)	0.2	24	75	0.20	170	65	507	8.7 (74%)
16	P(M6/M8a)	0.2	24	59	0.15	Insol	Insol		
17	P(M6/M8b)	0.8	24	68	0.36	43	22		

Modifikační strategie přípravy funkcionalizovaných polyacetylenů je naznačena ve Schematu 2 a charakteristiky primárních kopolymerů disubstituovaných acetylenů a finálních funkcionalizovaných polymerů jsou shrnuty v Tabulce 3. Pro snazší a spolehlivé stanovení složení primárního kopolymeru pomocí NMR spektroskopie byl jako hlavní komonomer zvolen disubstituovaný acetylen **M1**, který vedle modifikovatelných 4-chlorobutylových skupin obsahuje i snadno detegovatelné *tert*-butyl skupiny. Kopolymerizace monomerů **M1** a **M0** byla katalyzována $WOCl_4/Ph_4Sn$. Zvolený katalytický systém poskytoval uspokojivé výtěžky žádaných kopolymerů. Z dat v Tabulce 3 je zřejmé, že komonomer **M0** je ve srovnání s komonomerem **M1** o něco reaktivnější. Molární frakce komonomeru **M1** je ve výsledném kopolymeru vždy nižší, než byla v komonomerní násadě. Toto zjištění je poměrně překvapivé vzhledem ke strukturní podobnosti obou monomerů. Možným vysvětlením je interakce chlorbutylových skupin s katalytickými centry.

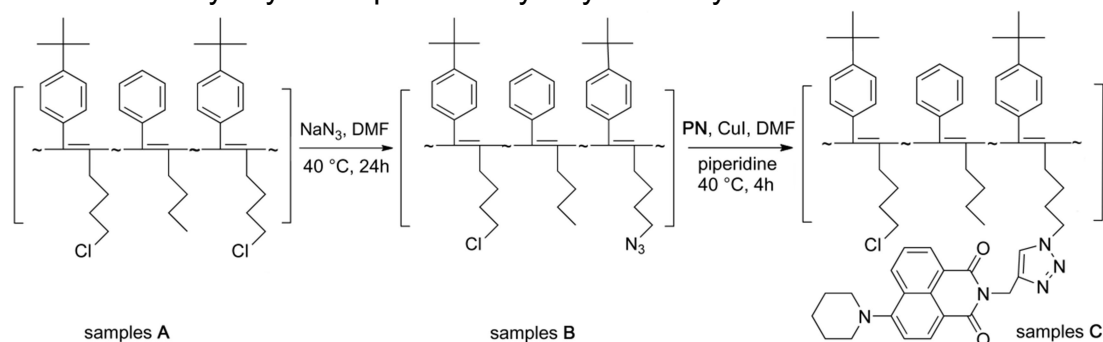
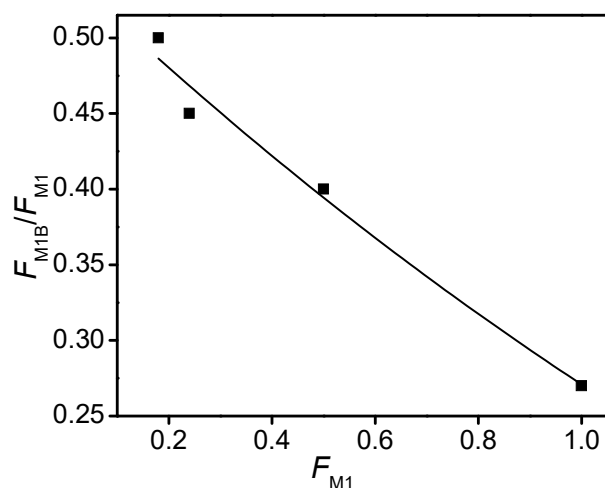


Schéma 2. Navržená strategie postpolymerizační modifikace

První část post-polymerizační modifikace primárních kopolymerů - nukleofilní substituce atomů chloru za azidové skupiny (viz Schéma 2) neprobíhá kompletně. Závislost v Obr. 1 dokumentuje plynulý pokles dosaženého stupně konverze dané substituce s rostoucím obsahem modifikovatelných chlorobutylových skupin v primárním kopolymeru. Toto pozorování naznačuje, že již zabudované azidové skupiny inhibují zavedení další azidové skupiny do svého nejbližšího sousedství. Nejméně dvě obdobná pozorování jsou popsána v literatuře.^[6,7]

První část post-polymerizační modifikace, Huisgenova click reakce azidové skupiny s trojnou vazbou ethynylovaného naftalimidu **PN**, na rozdíl od předchozího kroku probíhá prakticky kvantitativně. Toto je dokumentováno vymizením pásu valenční vibrace azidových skupin při 2096 cm^{-1} z infračervených spekter (Obr. 2, vlevo) a přítomností lumiscenčního pásu typického pro naftalimidovou skupinu v lumiscenčních spektrech finálních modifikovaných polymerů (Obr. 2, vpravo) Výsledný modifikovaný kopolymer byl získán ve velmi dobrém výtěžku. Modifikační strategie tedy byla úspěšná, i když ne úplně, a to kvůli nedostatečné konverzi dosahované v jejím prvním stupni.



Obrázek 1. Stupeň konverze polymerů **A** na polymery **B** jako funkce molární frakce **M1** jednotek v polymerech **A**, F_{M1} ; F_{M1B} Je molární frací **M1B** jednotek modifikovaných azidem v polymerech **B**.

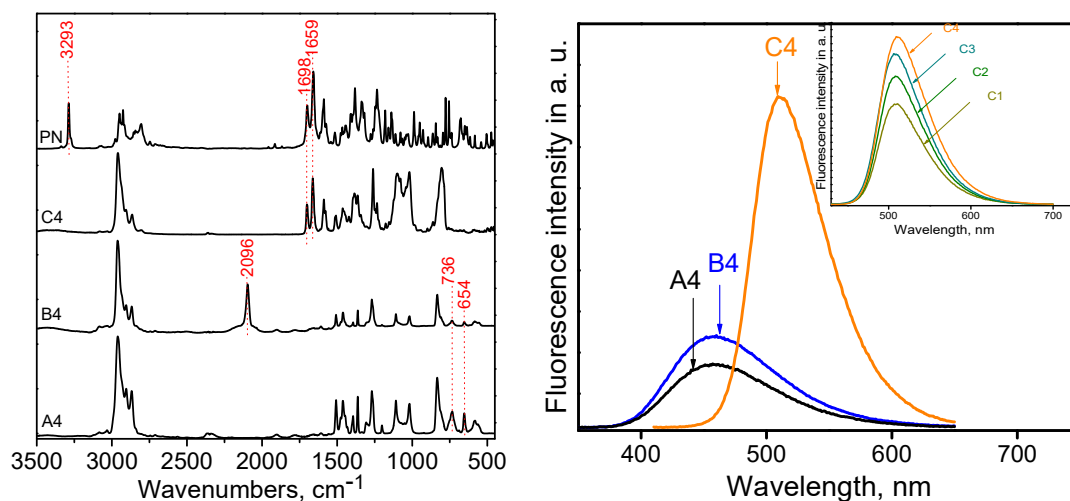
Vedle modifikací zacílených na zavedení fluoroforů byly též otestovány modifikace homopolymerů monomerů **M1** a **M2** zavedením iontových skupin na jejich řetězce, zaměřené na získání polyelektrolytů rozpustných v polárních, ekologicky přijatelných rozpouštědlech. Získané polyelektrolyty s polyacetylenovými řetězci sice nejsou rozpustné v samotné vodě, ale v 50 %-ním vodném roztoku methanolu již ano. Kombinace obou typů modifikací, která by poskytla takto rozpustný naftalimidový polymer, se zatím nepodařila.

Tabulka 3. kopolymerizace monomerů **M0** a **M1** s katalytickým systémem $WOCl_4/Ph_4Sn$; f_{M1} molární frakce v kopolymerní násadě komonomeru **M1**, F_{M1} molární frakce komonomeru **M1** ve výsledném kopolymeru, M_w hmotnostní střed molekulové hmotnosti, D disperzita; Y izolovaný výtěžek **Ai**; \square_F maximum emise, ϕ_F kvantový výtěžek fluorescence and τ střední doba života hlavní složky emise finálního modifikovaného polymeru (a volné chromofory **PN**).

Initial polymer	f_{M1}	F_{M1} elem. anal.	F_{M1} 1H NMR	Y , %	M_w kg/mol	D	Modifikovaný polymer	λ_F (nm)	ϕ_F	τ (ns)
A0	0	0	0	89	300	2.8	PN	508	0.72	9.2 _{100%}
A1	0.25	0.22	0.18	91	350	3.2	C1	507	0.45	8.6 _{55%}
A2	0.5	0.27	0.24	70	120	2.8	C2	509	0.50	8.6 _{68%}
A3	0.75	0.48	0.50	74	110	2.5	C3	511	0.59	8.6 _{71%}
A4	1	1	1	46	75	2.8	C4	513	0.62	8.9 _{83%}

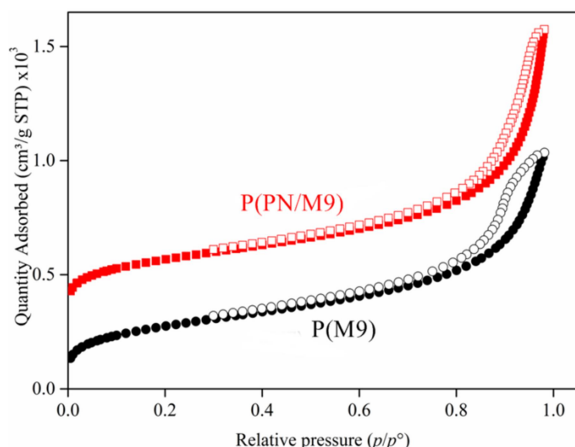
Z dat uvedených v tabulkách 2 a 3 pro kopolymery mono- a disubstituovaných acetylenů je patrná blízkost charakteristik hlavních komponent emitovaného luminiscenčního záření všech připravených kopolymerů a zároveň jejich podobnost k charakteristikám fluoroforu volného **PN**. Tuto skutečnost

vysvětluje účinný přenos excitační energie z hlavních polymerních řetězců na naftalimidové chromofory vázané v bočních skupinách.

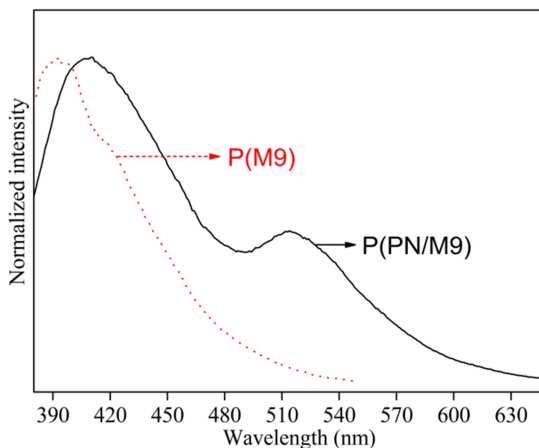


Obrázek 2. IR spektra (vlevo) a fluorescenční spektra (vpravo) polymerů **A4**, **B4**, **C4** a samotného monomeru **PN**; inset ukazuje the fluorescenční spektra vzorků **C1** až **C4** CHCl_3 roztoku

Luminescenční polyacetylenové sítě byly připravené kopolymerizacemi monomeru **PN** s 4,4'-diethynylbiphenylem (**M9**) katalyzovanými komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$. Jedná o rozšíření kopolymerizací monomeru **PN** z komonomerů typu monoethynyl aromátů (viz Tabulka 1) na typ diethynyl aromátů. Kopolymerní sítě byly získané ve vysokých izolovaných výtěžcích. Bylo zjištěno, že vlastnosti těchto sítí silně závisejí na složení komonomerní směsi. Směsi obsahující nižší molární frakci monomeru **PN**: $f_{\text{PN}} = 0.1$, poskytly mikro/meso-porézní síť se specifickým povrchem kolem $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, přibližně stejným jako **P(M9)**, a objemem mesopórů rovným $1.84 \text{ cm}^3/\text{g}$, vyšším než **P(M9)** ($1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$). Naopak systém s $f_{\text{PN}} = 0.5$ poskytl prakticky neporézní síť. BET adsorpční/desorpční izotermy polymerních sítí **P(M9)** a **P(PN/M9)** ($f_{\text{PN}} = 0.1$) jsou ukázány na Obr. 3 a luminescenční emisní spectra těchto polymerů jsou porovnána v Obr. 4 (str. 10).



Obrázek 3. adsorpční a desorpční izotermy N_2 kopolymerů **P(PN/M9)** a homopolymeru **P(M9)** při 77 K. Křivky **P(PN/M9)** jsou vertikálně posunuty o $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ pro lepší čitelnost; plně body označují adsorpci, prázdné body desorpci.



Obrázek 4. Luminescenční spektra **P(M9)** a **P(PN/M9)**, excitační vlnová délka byla 340 nm.

Závěry

Vyvinuté syntézní postupy umožňují přípravu různých typů konjugovaných polymerů mono- a disubstituovaných polyacetylenů s luminiscencí zesílenou zavedením vysoce fluorescentních naftalimidových skupin. Vyvinutá strategie může být potenciálně využita k zavádění jiných fluroforů funkcionalizovaných trojnou vazbou.

Strategie post-polymerizačních modifikací představuje dobře schůdnou cestu k zavedení naftalamidových či obdobných skupin nekompatibilních s polymerizačním katalytickým systémem do řetězců polymerů disubstituovaných acetylenů. Pro tyto účely byl připraven nový monomer obsahující 4-chlorobutylové skupiny, které jsou snadno modifikovatelné nukleofilní substitucí, a *tert*-butyl skupiny pro snadnou identifikaci NMR spektroskopii. Dvojstupňová modifikace homopolymeru a kopolymerů a tohoto nového monomeru spočívá v nukleofilní substituci chlorového atomu za azidovou skupinu a následné Huisgenově click reakci azidové skupiny s trojnou vazbou naftalimidového monomeru **PN**. UV/vis stejně jako emisní spektra ukazují, že inkorporací do kopolymerního systému se vlastnosti naftalimidového fluoroforu nijak podstatně nemění.

Přímé kopolymerizace monomerů **PN** a **PN1** s mono ethynylareny katalyzované komplexem $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{acac}]$ poskytly dobře rozpustné vysokomolekulární polymery obsahující nejvýše polovinu naftalimidových monomerních jednotek. To spolu se skutečností, že tyto monomery nehomopolymerizují, svědčí o alternační struktuře kopolymerů obsahujících polovinu jednotek typu **PN** a také o tom, že jedním z faktorů zabraujícím

úspěšné homopolymerizaci monomeru **PN1** je zřejmě sterická zábrana, tedy objemnost naftalimidové jednotky.

Optická spektra naftalimidové skupiny zůstávají prakticky nezměněna v obou liniích provedených experimentů, tedy u kopolymerů **PN** s monosubstituovanými arylacetyleny i u polymerů získaných modifikacemi disubstituovaných acetylenů. Charakter emisních spekter polymerů je obdobný jak při excitaci v absorpčním maximu naftalimidové skupiny u 420 nm, tak při excitaci u 300 nm kde absorbuje konjugované polyacetylenové řetězce. To ukazuje na účinný přenos excitační energie mezi polymerním řetězcem a vázanou naftalimidovou skupinou. Z polohy emisního pásu modifikovaných kopolymerů, který se nachází ve všech případech kolem 510 nm, plyne velmi vysoká hodnota Stokesova posunu, který dosahuje hodnot až cca 13 700 cm⁻¹.

katalyzátoru [Rh(nbd)acac]. Zmíněná kopolymerizace poskytla nerozpustnou mikro/mesoporézní polymerní síť, která vykazuje velký specifický povrch (kolem 1 000 m²/g). Zabudovaný naftalimidový fluorofor vykazující emisi cca 510 nm předurčuje vzniklou síť jako materiál vhodný pro přípravu fluorescentních senzorů vhodných pro plynné polutanty.

References:

- [1] Y. M. Huang, W. K. Ge, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4094.
- [2] Y. M. Huang, J. W. Y. Lam, K. K. L. Cheuk, W. K. Ge, B. Z. Tang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5976.
- [3] T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *81*, 121 ;
- [4] Z. Li, Q. Q. Li, A. J. Qin, Y. Q. Dong, J. W. Y. Lam, Y. Dong, C. Ye, J. Qiin, B. Z. Tang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5672 .
- [5] J. W. Y. Lam, Y. P. Dong, K. K. L. Cheuk, J. D. Luo, Z. L. Xie, H. S. Kwok, Z. S. Mo, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1229 .
- [6] C. K. W. Jim, A. J. Qin, J. W. Y. Lam, M. Haussler, B. Z. Tang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 289.
- [7] Z. Li, Y. Q. Dong, M. Haussler, J. W. Y. Lam, Y. P. Dong, L. J. Wu, K. S. Wong, B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2302.

List of publications/Seznam publikací

1. Z. Duchoslavová, R. Sivkova, V. Hanková, J. Svoboda, J. Sedláček, J. Vohlídal, J. Zedník, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 1802-1814
2. R. Sivkova, J. Vohlídal, M. Bláha, J. Svoboda, J. Sedláček, J. Zedník, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 411-424
3. R. Sivkova, O. Trhlikova, J. Zedník, J. Sedláček, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 2115-2128
4. V. Hanková, E. Slováková, J. Zedník, J. Vohlídal, R. Sivkova, H. Balcar, A. Zukal, J. Brus, J. Sedláček, *Macromol. Rapid Comm.* **2012**, 33, 158-163

Conferences

1. 9th Pannonian International Symposium on Catalysis, Strbske Pleso, Slovakia, 8-12.9.2008
2. 40th Symposium on Catalysis, Prague, Czech Republic, 3-5.11.2008
3. 73rd Prague Meeting on Macromolecules, Prague, Czech Republic, 5-9.7.2009
4. European Polymer Congress, Graz, Austria, 12-17.7.2009
5. i-Polymer 2010, Kerkrade, Netherlands, 16-19.05.2010
6. 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, Scotland, 11-16.7.2010
7. 10th Pannonian International Symposium on Catalysis, Krakow, Poland, 29.8-2.9.2010
8. 42nd Symposium on Catalysis, Prague, Czech Republic, 1-2.10.2010
9. 5th ECNP Young Scientist Conference, Prague, Czech Republic, 22-24.4.2012
10. 7th ECNP International Conference Nanostructured polymers and nanocomposites, Prague, Czech Republic, 24-27.4.2012

PERSONAL INFORMATION

Name Radoslava Sivkova
Permanent Address Sliven, Sini kamani 29-G-11, Bulgaria
E-mail r.sivkova@gmail.com
Nationality Bulgarian
Date of birth 24.12.1982

EDUCATION

01.10.2007- onwards
Charles University, Prague
Study programme: Macromolecular Chemistry
PhD student

01.10.2005- 09.2007
University of Sofia "St. Kliment Ohridski"
Sofia, Bulgaria
Study programme: Technologies of Organic
Materials
Master

01.10.2001 – 26.09.2005
University of Sofia "St. Kliment Ohridski"
Sofia, Bulgaria
Study programme: Chemistry
Bachelor

15.09.1996 - 24.05.2001
Secondary School of Nature Science "Dobri
Chintulov"-Sliven
Study programme: Chemistry
Secondary school student

EXPERIENCE

2006-2007- work in laboratory at Sofia
University- synthesis and characterization of
fluorescent organic compounds and free radical
polymerization
From 2007- work in laboratory at Charles
University- synthesis and characterization of
polyacetylenes